

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-69531

(P2002-69531A)

(43) 公開日 平成14年3月8日 (2002.3.8)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	特許庁 (参考)
C 2 1 D 8/00		C 2 1 D 8/00	A 4 K 0 3 2
C 2 2 C 38/00	3 0 1	C 2 2 C 38/00	3 0 1 A
38/14		38/14	
38/58		38/58	

審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願2000-284361 (P2000-284361)

(22) 出願日 平成12年8月31日 (2000.8.31)

(71) 出願人 301023238

独立行政法人物質・材料研究機構

茨城県つくば市千現一丁目2番1号

(71) 出願人 000001258

川崎製鉄株式会社

兵庫県神戸市中央区北本町通1丁目1番28号

(72) 発明者 大森 幸夫

茨城県つくば市千現1丁目2番1号 科学技術庁金属材料技術研究所内

(74) 代理人 100093230

弁理士 西澤 利夫

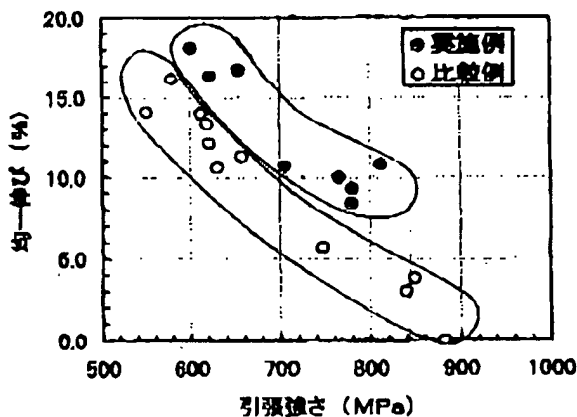
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 超微細フェライト鋼とその製造方法

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 特別な添加元素を必要とせず、高強度および高靱性に加えて均一伸びも高められた、強度-延性バランスに優れた高強度超微細フェライト鋼とその製造方法を提供する。

【解決手段】 組成が重量%で C: 0.02~0.20%, Si: 0.01~1.0%, Mn: 0.2~2.0%, P: 0.050%以下, S: 0.010%以下, Al: 0.001~0.10%, Nb: 0.080%以下, Ti: 0.020%以下で、残部が Fe および不可避不純物からなる低合金鋼にフェライト温度領域での温間強加工を施し、回復あるいは再結晶を誘起させて平均粒径 2 μm 未満の超微細フェライト粒組織を主体とする超微細フェライト鋼とし、その超微細フェライト鋼を温間強加工後直ちにあるいは 350℃ 未満に冷却した後 350℃~(A_{c1}-40)℃ の温度範囲にまで加熱し、前記温度範囲内で徐冷あるいは等温保持する焼鈍処理を施して高強度超微細フェライト鋼を製造する。



BEST AVAILABLE COPY

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 低合金鋼にフェライト温度領域での温間強加工を施し、回復あるいは再結晶を誘起させて平均粒径2 μm未満の超微細フェライト粒組織を主体とする超微細フェライト鋼とし、その超微細フェライト鋼を温間強加工後直ちにあるいは350℃未満に冷却した後350℃～(A_{cm}-40)℃の温度範囲にまで加熱し、前記温度範囲内で徐冷あるいは等温保持する焼鈍処理を施すことを特徴とする高強度超微細フェライト鋼の製造方法。

【請求項2】 低合金鋼は、組成が重量%でC:0.02～0.20%, Si:0.01～1.0%, Mn:0.2～2.0%, P:0.050%以下, S:0.010%以下, Al:0.001～0.10%, Nb:0.060%以下, Ti:0.020%以下で、残部がFeおよび不可避不純物からなることを特徴とする請求*

$$\varepsilon_{eq} = \frac{\sqrt{2}}{3} \sum_i \left[(\varepsilon_{x,i} - \varepsilon_{y,i})^2 + (\varepsilon_{y,i} - \varepsilon_{z,i})^2 + (\varepsilon_{z,i} - \varepsilon_{x,i})^2 \right]^{1/2} \quad (1)$$

(ただし、式中の $\varepsilon_{x,i}$, $\varepsilon_{y,i}$, $\varepsilon_{z,i}$ はi番目の加工パスにおけるそれぞれx, y, z成分の塑性歪(真歪)を示す。)

【請求項6】 焼鈍処理は、(T_f-100)℃～(T_f+100)℃(ただし、T_fは温間強加工における最終加工温度(℃)を示す。)の温度範囲で行うことを特徴とする請求項1ないし5いずれかの高強度超微細フェライト鋼の製造方法。

【請求項7】 焼鈍処理は、処理温度および処理時間を下記の式(2)で示されるパラメータAが5000以上7000以下となるように制御することを特徴とする請求項1ないし6いずれかの高強度超微細フェライト鋼の製造方法。

【数2】

$$A = T(\log t + 9) \quad (2)$$

(ただし、式中、Tは焼鈍温度(℃)を、tは焼鈍時間(s)を示す。)

【請求項8】 請求項1ないし7いずれかの方法により得られる高強度超微細フェライト鋼。

【請求項9】 引っ張り強度が700MPa以上で、均一伸びが10%以上であることを特徴とする請求項8記載の高強度超微細フェライト鋼。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】この出願の発明は、高強度超微細フェライト鋼とその製造方法に関するものである。さらに詳しくは、この出願の発明は、特別な添加元素を必要とせず、高強度および高靱性に加えて均一伸びも高められた、強度-延性バランスに優れた高強度超微細フェライト鋼とその製造方法に関するものである。

(2)

特開2002-69531

2

* 項1 記載の高強度超微細フェライト鋼の製造方法。

【請求項3】 低合金鋼は、重量%でCu:0.4%以下, Cr:0.4%以下, Ni:1%以下, Mo:0.2%以下, B:0.003%以下のうち1種または2種以上を含有することを特徴とする請求項1または2記載の高強度超微細フェライト鋼の製造方法。

【請求項4】 低合金鋼の組織は、フェライト、マルテンサイト、ベイナイトおよびパーライトの合計が体積率で70%以上であることを特徴とする請求項1ないし3いずれかの高強度超微細フェライト鋼の製造方法。

【請求項5】 温間強加工は、350℃～(A_{cm}-40)℃の温度範囲での累積加工量を下記の式(1)で示される相当塑性歪 ε_{eq} で0.7以上とすることを特徴とする請求項1ないし4いずれかの高強度超微細フェライト鋼の製造方法。

【数1】

20 【0002】

【従来の技術とその課題】鋼の結晶粒径を微細化すると強度が上昇するとともに靱性が向上することから、従来より、鋼の結晶粒径を2 μm未満に超微細化することが行われている。しかし、例えば、図1(木村勇次、高木節雄、塑性と加工、Vol.41, No.468(2000), p.15)に示したように、鋼の結晶粒径を微細化すると均一伸びが顕著に低下することも知られており、この点が超微細フェライト鋼の弱点であった。そのため、近年では、超微細フェライト鋼の均一伸び特性を改善する方法が提案されてきている。

【0003】例えば、特開平11-92855では、フェライト母相にパーライトを含有させた複相組織とすることにより、超微細鋼の均一伸びを改善する方法が提案されている。また、特開2000-54974では、微細な粒状炭化物を分散させて超微細鋼の均一伸びを増加させる方法が提案されている。

【0004】しかしながら、これらの方法は、共に第2相を利用して鋼材の加工硬化率を上昇させる方法であり、理想的な第2相の分散状態を得るために圧延等の製造条件が狭い範囲に限定されてしまったり、必要量の炭化物を得るために炭素含有量を増やさなければならず溶接性が損なわれてしまうなど、実用化に際して障害となる問題があった。しかも、これらの方法によると、引っ張り強度が700MPa以上の超微細粒鋼における均一伸びは10%未満しか得られていなかった。

【0005】そこで、この出願の発明は、以上の通りの事情に鑑みてなされたものであり、従来技術の問題点を解消し、高強度および高靱性に加えて均一伸びも高められ、強度-延性バランスに優れた高強度超微細フェライト鋼とその製造方法を提供することを課題としている。

50

**(54) [Title of the Invent] HIGH STRENGTH FERRITE STEEL HAVING
ULTRA-FINE TEXTURE AND METHOD FOR PRODUCING THE SAME**

(57) [Abstract]

[Problem] To provide a high strength ferrite steel having a ultra-fine texture improved in uniform drawability while having high strength and high ductility, and being excellent in the balance between the strength and ductility without adding any special additive elements, and a method for producing the same.

[Solving Means] The invention provides a method for producing a high strength ferrite steel having a ultra-fine texture comprising the steps of: warm hardening a low-alloy steel in a ferrite temperature range to form a ultra-fine ferrite steel mainly comprising a ultra-fine ferrite grain texture with an average grain diameter of less than 2 μm by inducing recovery or recrystallization; heating the ultra-fine ferrite steel at a temperature range of 350°C to $(A_{C1} - 40)^\circ\text{C}$ immediately after warm hardening or after cooling at less than 350°C; and annealing the steel by slowly cooling or keeping at a constant temperature within the temperature range above, wherein the low-alloy steel comprises, in % by weight, 0.02 to 0.20% of C, 0.01 to 1.0% of Si, 0.2 to 2.0% of Mn, not larger than 0.050% of P, not larger than 0.010% of S, 0.001 to 0.10% of Al, not larger than 0.060% of Nb, and not larger than 0.020% of Ti with a balance of Fe and inevitable impurities.

[Claim(s)]

[Claim 1] A method for producing a high strength ferrite steel having a ultra-fine texture comprising the steps of:

warm hardening a low-alloy steel in a ferrite temperature range to form a ultra-fine ferrite steel mainly comprising a ultra-fine ferrite grain texture with an average grain diameter of less than 2 μm by inducing recovery or recrystallization;

heating the ultra-fine ferrite steel at a temperature range of 350°C to (A_{c1} - 40)°C immediately after warm hardening or after cooling at less than 350°C; and

annealing the steel by slowly cooling or keeping at a constant temperature within the temperature range above.

[Claim 2] The method for producing the high strength ferrite steel having a ultra-fine texture according to Claim 1, wherein the low-alloy steel comprises, in % by weight, 0.02 to 0.20 % of C, 0.01 to 1.0 % of Si, 0.2 to 2.0 % of Mn, not larger than 0.050 % of P, not larger than 0.010 % of S, 0.001 to 0.10 % of Al, not larger than 0.060 % of Nb, and not larger than 0.020 % of Ti with a balance of Fe and inevitable impurities.

[Claim 3] The method for producing the high strength ferrite steel having a ultra-fine texture according to Claim 1 or 2, wherein the low-alloy steel contains, in % by weight, one or a plurality of elements comprising not larger than 0.4 % of Cu, not larger than 0.4 % of Cr, not larger than 1 % of Ni, not larger than 0.2 % of Mo, and not larger than 0.003 % of B.

[Claim 4] The method for producing the high strength ferrite steel having a ultra-fine texture according to any one of Claims 1 to 3, wherein the texture of the low-alloy steel comprises ferrite, martensite, bainite and pearlite in a combined volume ratio of no less than 70 %.

[Claim 5] The method for producing the high strength ferrite steel having a ultra-fine texture according to any one of Claims 1 to 4, wherein the warm hardening is applied so that an accumulated amount of machining in the temperature range of 350°C to (A_{c1} - 40)°C is no less than 0.7 in plastic distortion expressed by the following equation (1):

$$\varepsilon_{eq} = \frac{\sqrt{2}}{3} \sum_i \left[(\varepsilon_{x,i} - \varepsilon_{y,i})^2 + (\varepsilon_{y,i} - \varepsilon_{z,i})^2 + (\varepsilon_{z,i} - \varepsilon_{x,i})^2 \right]^{1/2} \quad (1)$$

(in the equation, $\varepsilon_{x,i}$, $\varepsilon_{y,i}$ and $\varepsilon_{z,i}$, respectively, represent plastic distortion (true distortion) of x, y and z components in i-th machining pass)

[Claim 6] The method for producing the high strength ferrite steel having a ultra-fine texture according to any one of Claims 1 to 5, wherein the steel is annealed in a temperature range of (T_f - 100)°C to (T_f + 100)°C (T_f represents the final machining temperature in warm hardening).

[Claim 7] The method for producing the high strength ferrite steel having a ultra-fine texture according to any one of Claims 1 to 6, wherein the steel is annealed by controlling the annealing temperature and annealing time so that parameter A represented by the following equation (2) falls within the range of no less than 5,000 and not larger than 7,000:

$$A = T(\log t + 9) \quad (2)$$

(in the formula, T represents the annealing temperature (°C) and t represents the annealing time (second).)

[Claim 8] A high strength ferrite steel having a ultra-fine texture obtained by the method according to any one of Claims 1 to 7.

[Claim 9] The high strength ferrite steel having a ultra-fine texture according to Claim 8 having a tensile strength of no less than 700 MPa and a uniform draw ratio of no less than 10%.

日本金属学会誌 第67巻 第1号(2003)189-192

フェライト系耐熱鋼の強加工と予備酸化処理による耐水蒸気酸化性保護皮膜の形成*

板垣 孟彦 中里 浩二 九津見 啓之 鳥塚 史郎

物質・材料研究機構鉄鋼研究センター

J. Japan Inst. Metals, Vol. 67, No. 4 (2003), pp. 189-192
© 2003 The Japan Institute of Metals

Steam Oxidation Resistant Protective Layer on Ferritic Steels Formed by Heavy Deformation and Pre-Oxidation Treatment

Takehiko Itagaki, Koji Nakazato, Hiroyuki Kutsumi and Shiro Torizuka

Steel Research Center, National Institute for Materials Science, Tsukuba 305-0047

The steam oxidation behavior of Mod. 9Cr-1Mo ferritic steel, which was pre-oxidized in air after heavy compressive deformation, was studied. This procedure provided a Cr_2O_3 -type thin oxide layer, which has oxidation protectiveness in high temperature steam atmosphere. The protectiveness of such oxide layer, however, depended on the magnitude of deformation. The thin protective layer which formed on the severely deformed region maintained during the test period of up to 1.44 Me in steam at 650°C, while thick oxide scale grew on the region provided with less deformation.

(Received November 27, 2002; Accepted February 18, 2003)

Keywords: ferritic steel, steam oxidation, protective oxide layer, heavy deformation, pre-oxidation

1. 緒 言

多くの耐熱鋼には高温水蒸気中で保護皮膜を作るのに十分な量のCrが含まれていないため酸化が加速的に進行する。約18 mass%のCrを含むオーステナイト系耐熱鋼では表面に加工歪みを付与したり粒界面積を増大させたりすると高温水蒸気中で Cr_2O_3 型の保護皮膜が生成することが知られており、水蒸気酸化を抑制する技術としてショットピーニングや結晶粒微細化などの方法が工業的に用いられている^{1)~3)}。しかし9~12 mass%のCrしか含まれていないフェライト系耐熱鋼では表面加工を行っても水蒸気中で保護皮膜が生成しないことから⁴⁾、水蒸気酸化の抑制に保護皮膜を活用するのは困難と考えられてきた。我々はPdを添加した9Crフェライト鋼に表面加工を行うと高温水蒸気中で Cr_2O_3 型の保護皮膜が生成することを見いだしたが^{4,5)} Pdは高価な元素であり、これを主蒸気管やヘッダーなどの大型部材に使われる材料に適用するのは現実的でない。Pd添加によって Cr_2O_3 型保護皮膜が生成するメカニズムはいまだ不明であるが、著者らはPd添加鋼の保護皮膜下に形成される結晶粒径1 μm 以下の再結晶等軸組織に注目した。再結晶過程もしくは再結晶によって形成された超微細組織が保護皮膜の生成に関与している可能性が考えられるからである。一方、近年結晶粒超微細化による鋼造用鋼の高強度化が注目されており、温間圧

縮強加工による超微細組織形成に関する報告も多い^{6~9)}。そこでフェライト系耐熱鋼の温間圧縮強加工による超微細組織形成を試み、強加工組織ならびに再結晶超微細組織とその後の酸化過程で形成される保護皮膜の耐水蒸気酸化性について検討した。

2. 実験方法

市販のMod. 9Cr-1Mo鋼から12 mm×15 mm×18 mmのブロックを切り出し、500°C、歪み速度 10 s^{-1} で加工率75%を目標とする圧縮加工を行った。用いた材料の化学組成は0.10C-0.24Si-0.44Mn-0.005P-0.001S-8.74Cr-0.94Mo-0.04Ni-0.012Cu-0.21V-0.076Nb-0.014Al-0.0582N

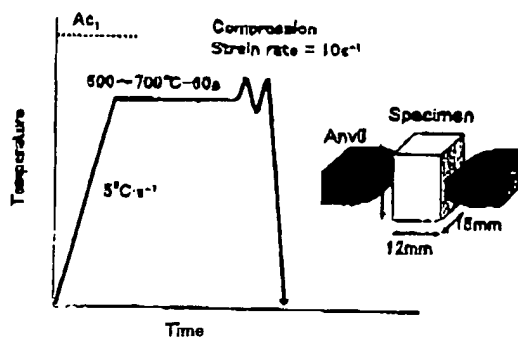


Fig. 1 Schematic illustration of heavy deformation.

* 2002年11月2日日本金属学会秋期大会において発表

である。圧縮加工の条件を Fig. 1 に示す。強加工された部分が表面に露出する方向を選んで、加工材を厚さ約 1.5 mm にスライスして再結晶および酸化試験に供した。切断/研磨による残留歪みが酸化挙動に影響するのを避けるために酸化試験片表面はパフ研磨仕上げとした。再結晶挙動は 600~700°C・3.6 ks の加熱/保持によって調べた。予備酸化処理は大気中 500~700°C・3.6 ks 保持とした。水蒸気酸化試験は 650°C で最大 1.4 Ms まで行った。酸化試験に用いた水蒸気の質は原料水の純度を総溶存酸素量 10 ppb 以下、電気伝導度 $8.0 \mu\text{S} \cdot \text{m}^{-1}$ 以下に保つことにより管理した。予備酸化皮膜および水蒸気酸化後の保護皮膜の構造は微小領域 X 線回折装置 (MDG) を用いた薄膜 X 線回折 (Thin film XRD) によって調べた。使用 X 線は Cr-K α 、コリメーターは $\phi 10 \mu\text{m}$ のものを用いた。

3. 実験結果

3.1 再結晶による超微細組織の形成

圧縮強加工後の試験片マクロ写真の例を Fig. 2 に示す。加工前の材料の旧オーステナイト粒径は約 $10 \mu\text{m}$ であった。圧縮加工は試験片厚さ 12 mm を 3 mm まで潰す (加工率 75%) ことを目標としたが、材料の変形抵抗が大きく加工後の厚さには 4.0~3.0 mm (加工率 67~75%) 程度のばらつきが認められた。図から分かるように加工歪みは圧縮加工部の中でも均一ではなく、組織観察で強加工されていると判断されるのは加工部中心の幅約 0.4 mm の領域のみであった。圧縮加工試験片について再結晶実験を行い、640°C・3.6 ks の加熱保持で強加工部に粒径 $1 \mu\text{m}$ 以下の再結晶超微細組織が形成されることを確認した。620°C では線状組織が残留しており、660°C では粒成長の兆しが認められた。未加工部では 700°C・3.6 ks の加熱後も組織変化を示さなかった。

3.2 大気による予備酸化

圧縮加工材に大気中 3.6 ks の予備酸化を行った試験片表面の光学顕微鏡写真を Fig. 3 に示す。写真で白く見える部分は薄く透明な皮膜に覆われた領域、黒く見える部分は多量のノジュール状酸化物が生成して灰色または赤褐色を呈した領域である。640°C 以下の温度で予備酸化した試験片では試験片中心部の強加工された部分においてのみ薄い皮膜の生成

が認められ、680°C および 700°C で予備酸化した試験片では加工度によらず試験片全面に薄く透明な皮膜が生成しているのが認められた。Fig. 4 は 700°C 予備酸化後に生成した皮膜の薄膜 X 線回折結果である。予備酸化皮膜は試料表面に均一に生成しているように見えるが、その構造は母材の加工度によって明確に異なっていた。加工歪みの大きな部分における X 線照射角 1.8° の回折線からは Cr_2O_3 に一致するピークが、歪みの小さな部分からは Fe_2O_3 に一致するピークが認められた。強加工部の Fe (110) 回折線は他のものよりわずかに高角度側へずれているが、これは Cr_2O_3 の生成に伴う Cr の枯渇によりフェライト相の格子定数が小さくなったことを示している。照射角 5° では母材からの回折線が強くなり、表面酸化物層からの回折線はノイズに隠れてほとんど解析不能であった。

3.3 650°C 水蒸気雰囲気における酸化挙動

650°C・10.8 ks の水蒸気酸化後の強加工部と無加工部の断面を Fig. 5 に示す。いずれも同じ厚さの 2 層スケールが生成しており、加工歪みの有無が水蒸気酸化挙動に影響を与えていないことがわかる。640°C・3.6 ks の再結晶処理を行って超微細組織を形成した試験片の水蒸気酸化でも同様の 2 層ス

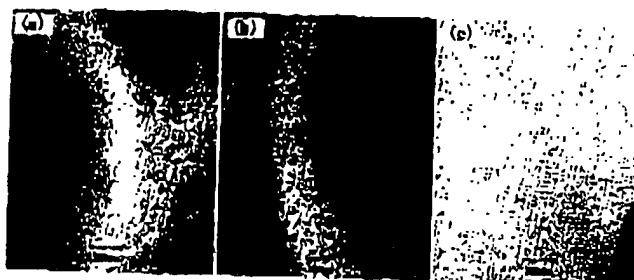


Fig. 3 Optical microscopic observation of pre-oxidized specimen. Compression deformation $\sim 500^\circ\text{C} \cdot 10 \text{ s}^{-1}$. Pre-oxidation = (a) $600^\circ\text{C} \cdot 3.6 \text{ ks}$, (b) $640^\circ\text{C} \cdot 3.6 \text{ ks}$, (c) $700^\circ\text{C} \cdot 3.6 \text{ ks}$.

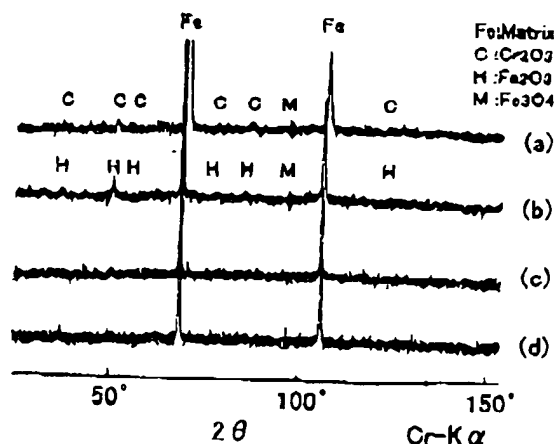


Fig. 4 MDG thin film XRD of pre-oxidized specimen at $700^\circ\text{C} \cdot 3.6 \text{ ks}$. (a) center of heavily deformed area, X-ray incidence angle = 1.8° , (b) deviated position from center, X-ray incidence angle = 1.8° , (c) center of heavily deformed area, X-ray incidence angle = 5° , (d) deviated position from center, X-ray incidence angle = 5° .

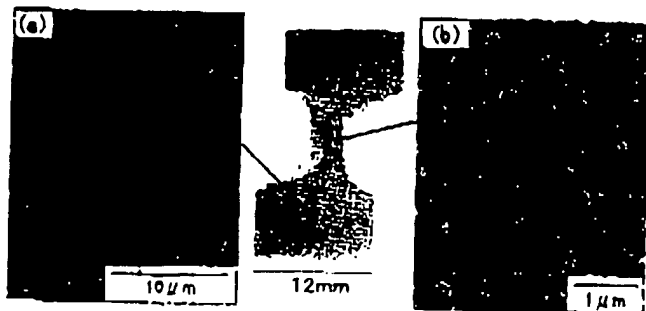


Fig. 2 Cross-section of deformed specimen (compression, $500^\circ\text{C} \cdot 10 \text{ s}^{-1}$). (a) non-deformed area, (b) heavily deformed area.



Fig. 5 Steam oxidation scales of deformed specimen. (a) non-deformed area, (b) center position of heavily deformed area.

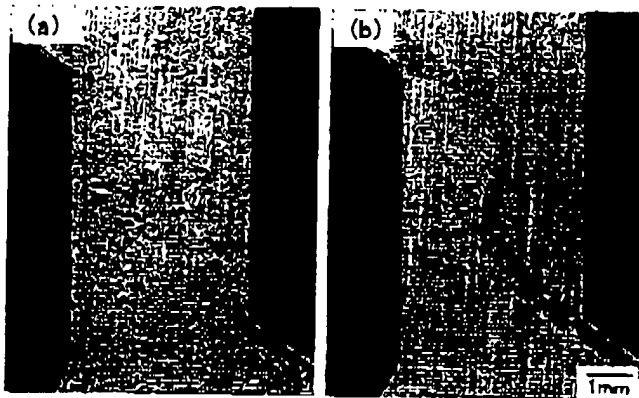


Fig. 6 SEM observation of steam oxidized specimen (650°C-360 ks). (a) pre-oxidation = 500°C-3.6 ks in air, (b) pre-oxidation = 700°C-3.6 ks in air.

ケールの生成が認められた。

Fig. 6は500°C、歪み速度 10 s^{-1} の圧縮加工後に大気中500°Cおよび700°Cで3.6 ksの予備酸化処理を行い、さらに650°C-360 ksの水蒸気暴露を行った試験片の表面SEM写真である。500°C-3.6 ksの予備酸化を行った試験片では中心部の強加工領域に保護皮膜が生成して水蒸気酸化が抑制されていることがわかる。一方700°C-3.6 ksの場合、予備酸化時点では全表面が均一な薄い皮膜で覆われていたにもかかわらず、水蒸気酸化後に保護皮膜の存在が確認されたのは試料中心の強加工部のみであった。母材の加工度と水蒸気酸化皮膜の関係を断面観察によって見たものをFig. 7に示す。保護皮膜が加工歪みの大きな部分においてのみ生成していることがわかる。Fig. 8は保護皮膜の薄膜X線回折結果である。650°C-36 ksの水蒸気酸化皮膜に対するX線照射角 1.8° の回折線からは Fe_2O_3 と Fe_3O_4 が検出されたのみであったが1.44 Ms経過後の皮膜からはさらに Cr_2O_3 も検出された。予備酸化処理温度は500~700°Cを試み、650°C水蒸気暴露は最長1.44 Msまで行ったが、いずれの場合も試験片中心の強加工部で保護皮膜の形成が認められ、実験の範囲では皮膜の耐久性に対する予備酸化温度の影響は認められなかった。

640°C-3.6 ksの再結晶処理を行って超微細組織とした試験

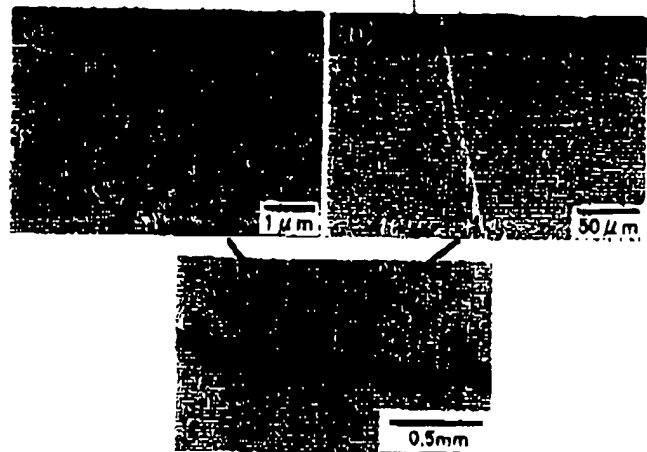


Fig. 7 Cross section of scales which were formed by pre-oxidation of 640°C-3.6 ks in air and then exposed to steam for 650°C-360 ks. (a) center position of heavily deformed area, (b) deviated position from center.

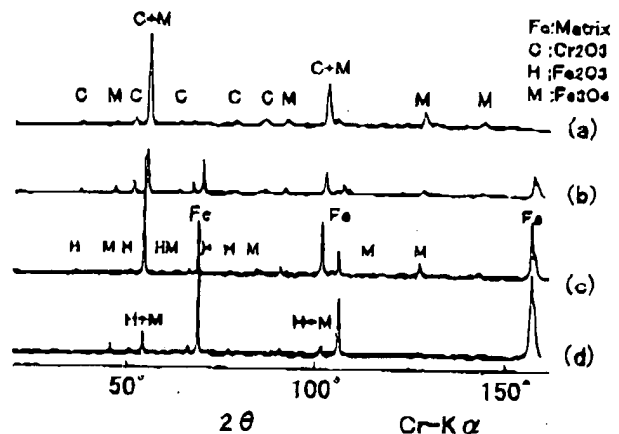


Fig. 8 MDC thin film XRD of protective layer after steam oxidation. (a) 650°C-1.44 Ms steam oxidation, X-ray incidence angle = 1.8° , (b) 650°C-36 ks steam oxidation, X-ray incidence angle = 1.8° , (c) 650°C-1.44 Ms steam oxidation, X-ray incidence angle = 5° , (d) 650°C-36 ks steam oxidation, X-ray incidence angle = 5° , Pre-oxidation treatment = 650°C-3.6 ks in air.

片についても予備酸化を試みた。この場合も試料中心部に薄く透明な予備酸化皮膜の生成を認めたがこの皮膜の耐久性は低く、保護皮膜の存在は650°C-108 ksの水蒸気暴露で認められなくなった。

4. 考 察

強加工後の材料を直接水蒸気雰囲気暴露すると加工度に関わりなく2層スケールが生成することから、高Crフェライト鋼に強加工を施したのみでは保護皮膜の形成が期待できないことがわかる。強加工したフェライト鋼に大気中660°C以下の予備酸化処理を行うと高温水蒸気中で保護性を有する薄い酸化皮膜ができるが、加工度の低い部分ではこのような皮膜は生成しない。680°C以上の温度で予備酸化を行うと母材の加工度によらず薄い酸化皮膜が生成して大気酸化の進行

を抑制するが、高温水蒸気中でも保護性を示すのは強加工部に形成された皮膜のみである。一見して見分けのつかない予備酸化皮膜のうち強加工部に生成した皮膜のみが水蒸気中で保護性を示すのは、加工度の大きな部分で母材からの Cr 供給が促進され、皮膜中の Cr 濃度が高くなることによると考えられる。予備酸化のごく初期における酸化皮膜の中核元素は Fe であるが、皮膜の成長に伴って母相との界面における酸素分圧が Fe 酸化物の平衡解離圧程度まで低下すると Cr が優先的に酸化されるようになる。Fe 酸化物の一部は交換反応によって Cr_2O_3 に変わるが加工度の低い部分では界面近傍の Cr が枯渇するため Cr_2O_3 は連続層にまで発達しない。加工度の大きな部分ではより奥いところの Cr も皮膜形成に寄与するので皮膜/母相界面に Cr_2O_3 連続層が形成される。 Cr_2O_3 連続層によって母相からの Fe の供給が遮断されると Fe 酸化物は最高次の Fe_2O_3 に変わるが、界面層を通じて外方へ供給される元素は Cr が主体となるので皮膜中の Cr 濃度がさらに高まり、やがて皮膜外層部からも Cr_2O_3 が検出されるようになる。予備酸化皮膜がこの段階に至ると水蒸気中でも保護性を示すようになると考えられる。このとき皮膜の形成に大量の Cr が消費されるので母相の Cr 枯渇層も厚くなり、薄膜 X 線回折で Cr 枯渇層が検出されるようになる。再結晶超微組織領域にできた予備酸化皮膜の耐久性が低かったのは皮膜の厚さが十分でなかったか、皮膜中の Cr 濃度が低かったためと考えられる。

5. 結 語

市販の Mod. 9Cr-1Mo 鋼に圧縮強加工行なって水蒸気酸化挙動を調べた結果以下のことが明らかになった。

- (1) 強加工した 9Cr フェライト鋼の 650°C 水蒸気酸化では未加工材と同様の 2 層スケールが生成する。
- (2) 強加工した 9Cr フェライト鋼に大気中 500~700°C-3.6 ks の予備酸化処理を行うと薄く均一な酸化皮膜が形成され、この皮膜は高温水蒸気中で保護性を持つ。
- (3) 680°C および 700°C で予備酸化を行うと加工度によらず薄い酸化皮膜が形成されるが高温水蒸気中で保護性を有するのは強加工部に生成した皮膜のみである。
- (4) 強加工部に生成した予備酸化皮膜は 650°C-1.44 Ms までの水蒸気暴露に対して安定であった。
- (5) 保護皮膜の中核となる物質は Cr_2O_3 型酸化物である。

文 献

- 1) K. Kanero, Y. Minami, K. Kitao and H. Ichinose: The Thermal and Nuclear Power 29(1978) 399-416. (in Japanese)
- 2) T. Sumida, T. Ikuno, N. Otsuka and T. Saburi: J. Japan Inst. Metals 59(1995) 1149-1156. (in Japanese)
- 3) D. Caplan: Corros. Sci. 8(1966) 509-515.
- 4) T. Itagaki, H. Kutsumi, M. Igarashi and F. Abe: Report of 123rd Committee on Heat-Resisting Metals and Alloys, Jpn. Soc. for the Promotion of Sci. 42(2001) 275-283. (in Japanese)
- 5) T. Itagaki, H. Kutsumi, M. Igarashi and F. Abe: Materials for Advanced Power Engineering 2002, Proc. 7th Liege Conf. Part 3, ed. By J. Leconte-Beckers, M. Carton, F. Schubert and P. J. Ennis, (Forschungszentrum Jülich GmbH, 2002) pp. 1639-1648.
- 6) Y. Hagiwara and M. Fujika: Kinzoku 71(2001) 409-414. (in Japanese)
- 7) Y. Adachi, T. Tomita and S. Minoya: Tetsu-to-Hagane 85(1999) 620-627. (in Japanese)
- 8) S. Torizuka, T. Inoue and K. Nagai: Tetsu-to-Hagane 86(2000) 801-806. (in Japanese)
- 9) S. Torizuka, O. Umezawa, K. Tsuzaki and K. Nagai: Tetsu-to-Hagane 86(2000) 807-814. (in Japanese)

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☒ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☒ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER: _____**

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.